

# 用门控信号放大器提高激光诱导击穿光谱的空间分辨率

张建华, 陈钰琦, 李润华

华南理工大学物理与光电学院, 广东 广州 510641

**摘要** 为了实现高空间分辨的元素显微分析, 基于 OPA 695 运算放大器制作了一种门控信号放大器, 用于正交双脉冲激光剥离激光诱导击穿光谱中的微弱信号检测。该门控信号放大器成功地消除了激光等离子体中强的电子韧致辐射背景的干扰, 选择放大了微弱的原子辐射信号, 提高了光谱分析的灵敏度及其空间分辨率。实验分析了铝合金标样中的主量铝元素和微量铜元素, 当前实验条件下, 其横向空间分辨率分别达到约 0.9 和 1.2  $\mu\text{m}$ , 与不采用该门控信号放大器时所达到的 2.9 和 6.2  $\mu\text{m}$  的结果相比有明显的改善。该门控信号放大器具有低成本的优势, 对具有时间分辨特点的强背景下的微弱信号检测具有较好的应用价值。

**关键词** 光谱学; 门控信号放大器; 激光诱导击穿光谱; 时间分辨检测; 空间分辨率

**中图分类号** O433.4

**文献标识码** A

**doi:** 10.3788/CJL201744.0411003

## Improvement of the Spatial Resolution of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy with a Gated Signal Amplifier

Zhang Jianhua, Chen Yuqi, Li Runhua

*School of Physics and Optoelectronics, South China University of Technology, Guangzhou, Guangdong 510641, China*

**Abstract** In order to realize high spatial resolution elemental microanalysis, a gated signal amplifier is designed based on OPA 695 operational amplifier and is applied in weak signal detection in orthogonal dual-pulse laser-ablation laser-induced breakdown spectroscopy. This gated amplifier rejected the influence of strong electronic Bremsstrahlung emission successfully, and the weak atomic emission could be selectively amplified, thus the spectral analysis sensitivity and spatial resolution could be improved. Major aluminum and minor copper elements in an aluminum standard sample are analyzed experimentally. Under current experimental condition, the spatial resolution has been reached 0.9 and 1.2  $\mu\text{m}$  while analyzing aluminum and copper, respectively. These spatial resolutions are significantly improved in comparison with 2.9  $\mu\text{m}$  for aluminum and 6.2  $\mu\text{m}$  for copper obtained experimentally without using this gated signal amplifier. This gated amplifier is low cost and is helpful for high sensitive detection of weak signal accompanied with strong and time-resolvable background.

**Key words** spectroscopy; gated signal amplifier; laser-induced breakdown spectroscopy; time-resolved detection; spatial resolution

**OCIS codes** 300.6365; 300.6210; 300.6190

## 1 引 言

高空间分辨的元素显微分析有助于了解样品元素组成及其浓度分布等相关信息, 在材料科学、生命科学和微电子学等领域具有非常重要的科学意义与应用价值。激光诱导击穿光谱(LIBS)是一种具有高空间分

**收稿日期:** 2016-12-06; **收到修改稿日期:** 2017-01-11

**基金项目:** 国家 973 计划(2012CB921900)、国家自然科学基金(11274123, 11304100)

**作者简介:** 张建华(1990—)男, 硕士研究生, 主要从事光电子学与光电技术等方面的研究。E-mail: 986937085@qq.com

**导师简介:** 李润华(1967—), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事光谱学基础与应用等方面的研究。

E-mail: rhli@scut.edu.cn(通信联系人)

辨潜力的元素显微分析技术<sup>[1]</sup>。在传统的单脉冲 LIBS (SP-LIBS) 中,空间分辨率的大小取决于所用激光脉冲的能量和光束聚焦的效果<sup>[2-6]</sup>,通常在几微米至几十微米的水平。使用飞秒脉冲激光的 LIBS (fs-LIBS) 可以比使用纳秒脉冲激光的 LIBS (ns-LIBS) 得到更高的空间分辨率,这是因为与纳秒激光相比,飞秒激光作用于样品时可以产生更少的热量,方便获得更小的烧蚀坑洞。在 fs-LIBS 中,采用球面透镜或具有较低数值孔径的物镜来聚焦激光束,其空间分辨率一般可以达到一微米到几十微米的水平<sup>[7-10]</sup>。若采用高数值孔径的显微物镜聚焦飞秒脉冲激光,则可以达到亚微米量级的空间分辨率<sup>[11-13]</sup>。

在传统的 SP-LIBS 技术中,空间分辨率和光谱分析灵敏度是相互矛盾的,因为样品的剥离和击穿这两个过程是由同一激光脉冲来完成。为了提高空间分辨率,必须降低激光脉冲的能量。然而,较低的脉冲能量使得所产生等离子体的温度和体积都会有所降低,因而会降低 SP-LIBS 的光谱分析灵敏度。

正交双脉冲激光剥离激光诱导击穿光谱 (ODPLA-LIBS) 可以解决 SP-LIBS 中空间分辨率与光谱分析灵敏度之间的矛盾。在 ODPLA-LIBS 中,低能量的第一束激光脉冲垂直作用于样品表面来剥离样品,有一定延时且能量较高的第二束激光脉冲从平行于样品表面的方向来击穿被剥离的样品并产生高温等离子体。由于空间分辨率只取决于第一束剥离激光,第二路激光脉冲可以在不改变其空间分辨率的情况下显著提高原子发射光信号的强度。因此,ODPLA-LIBS 技术可以同时实现高空间分辨率和高光谱分析灵敏度的目标<sup>[14]</sup>。

在高空间分辨的前提下,样品表面烧蚀坑洞的直径很小,即每个激光脉冲所剥离出的样品质量非常小(空间分辨率在 1  $\mu\text{m}$  时剥离样品的质量为  $10^{-12}$  g 量级)。因此,来自样品的原子辐射光谱信号会非常微弱。同时等离子体中较强的连续的电子韧致辐射会产生很强的背景干扰,严重影响到对微弱原子辐射信号的高灵敏检测。为了减小电子韧致辐射对原子光谱信号检测的影响,需要采用时间分辨的信号检测技术<sup>[15-16]</sup>。尽管商业的门控光电倍增管和增强型电荷耦合器件 (ICCD) 都具有时间分辨探测的功能,但它们相对较贵。唐坤鹏等<sup>[17]</sup>使用侧窗的门控光电倍增管来进行 LIBS 信号的时间分辨检测,取得了一定的效果,但是仍然存在由开关电路所造成的脉冲尖峰信号的干扰。

本文将报道采用一种具有门控功能的信号放大器来消除电子韧致辐射干扰的新技术,并级联一个商业信号放大器来实现 ODPLA-LIBS 中微弱原子辐射信号的高灵敏检测。实验采用 ODPLA-LIBS 对铝合金样品中的主量铝元素和微量铜元素进行了光谱观测和分析,并对其所能达到的空间分辨率进行了评估。

## 2 实 验

ODPLA-LIBS 的实验装置在较前的文献中有详细的报道<sup>[14,18]</sup>,这里只做简单的描述,实验装置如图 1 所示。激光光源为一台脉宽为 12 ns、重复频率为 5 Hz 的电光调 Q Nd:YAG 激光器。其二次谐波(532 nm)激光作为剥离激光,基频(1064 nm)激光作为击穿激光,两束激光的传输方向在空间上正交。剥离激光经 50 $\times$ 长工作距离显微物镜(MO)垂直聚焦于样品表面。该物镜的数值孔径为 0.42,工作距离为 20.5 mm。脉冲能量通过改变两个格兰-泰勒线偏振器的线偏振方向之间的夹角  $\theta$  来调节。1064 nm 的激光经一个 4 $\times$ 显微物镜聚焦,其传播方向平行于样品表面。焦点位于样品表面的正前方,且焦点与样品表面的间距需仔细调节以保证 1064 nm 的激光不会单独剥离出样品并激发原子辐射。1064 nm 激光脉冲与 532 nm 激光脉冲

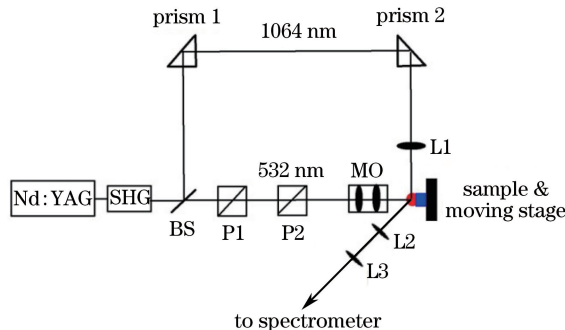


图 1 ODPLA-LIBS 的实验装置示意图

Fig. 1 Experimental setup of ODPLA-LIBS

之间的延时由光学延时来实现,在此约为 2 ns。光谱仪由一台单色仪和光电倍增管(PMT)组成,PMT 的信号由一台 250 MHz 的数字存储示波器采集并由计算机完成数据处理。

通常,信号放大器可用于微弱信号的放大以提高光谱检测的灵敏度。但在 ODPLA-LIBS 中,普通 PMT 输出的信号包含了寿命短、强度高的电子韧致辐射信号,该信号会导致一般的商用放大器(SR445A)过载,严重时甚至有可能对其造成损坏,因此不能直接采用 SR445A 来对信号进行放大。如果能够设计一种具有门选通功能的信号选通器或者门控信号放大器,则可以抑制强电子韧致辐射的干扰,并配合后续的信号放大器对微弱信号进行放大。

实验选择宽带、具有禁用功能的电流反馈运算放大器 OPA 695(Texas Instruments,美国),并参照其技术数据表中的推荐电路搭建了一个放大倍数为 8 的放大器。图 2 是该门控放大器与 SR445A 放大器组合应用的示意图,其中 SR445A 的放大倍数为 5。实际应用时,由于示波器的耦合阻抗的原因,实际的总放大倍数为 20。光谱仪中的 PMT 的输出信号作为门控放大器的输入。由脉冲信号发生器产生一个具有一定延时的晶体管逻辑电路(TTL)电平的方波信号作为门控信号来控制其工作状态。当方波电压处于 0 V 时,门控放大器的放大功能被禁用,此时可以阻挡掉寿命短、强度高的电子韧致辐射信号;当方波电压处于 5 V 时,门控放大器处于正常工作状态,信号被放大并输出至 SR445A 信号放大器。可见,通过设置合适的门控信号,可成功地消除电子韧致辐射,并将微弱的原子发射的电信号放大 20 倍以实现高灵敏的检测。为了简便,除非有特别说明,后文中的“放大器”专指该门控信号放大器与 SR445A 信号放大器的组合。

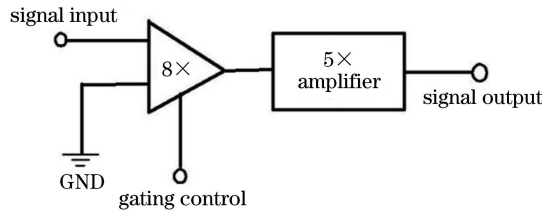


图 2 门控放大器与商业放大器组合应用示意图

Fig. 2 Diagram of combination of the gated amplifier and a commercial amplifier

## 3 结果与讨论

### 3.1 放大器对检测灵敏度的改善

为了评估放大器的效果,实验首先以白炽灯作为测试光源,在波长为 450 nm 处,对采用了放大器后的信背比的改善效果进行了测试。门控信号与 ODPLA-LIBS 实验中的类似,即采用脉冲激光在二极管上产生的脉冲信号同步触发数字信号延时发生器,数字信号延时发生器再产生具有一定延时的方波信号作为门控信号。图 3(a)是不加放大器时由 PMT 检测到的信号,该信号由一个直流(DC)的本底信号和噪声组成,图中点划线表示零电平位置;图 3(b)是放大 20 倍后的效果,可见在被选通的区间内本底信号和噪声同时得到了放大;图 3(c)是用数字存储示波器将放大的信号平均 600 次后所得到的结果。平均后的本底信号与平均前的基本持平,而平均后的噪声有很大程度的改善。一般地,对于随机噪声,对信号进行  $n$  次算术平均后可以获得  $\sqrt{n}$  倍的信噪比的改善<sup>[19]</sup>。图 3(b)和(c)中  $t=0$  处有一个小的尖峰脉冲,可能是射频干扰造成的,不会对信号检测产生影响。

在 LIBS 分析中,光谱分析的灵敏度取决于信号波长处的信号强度与邻近的背景波长处记录到的背景信号强度的标准偏差  $\sigma$  的比值大小。按照通常采用的  $3\sigma$  原则,当信号的强度达到背景标准偏差  $\sigma$  的 3 倍时,则认为该信号是可以探测到的。

如果放大器的放大倍数为  $m$  倍,在信号波长处,扣除掉背景后的净信号被放大  $m$  倍;在背景波长处,理想情况下,直流的本底背景是可以被完全扣除的,不会影响到背景的标准偏差  $\sigma$ 。经过  $n$  次算术平均后, $\sigma$  仅被放大  $m/\sqrt{n}$  倍。因此在理想情况下,总的信背比,也就是说系统的检测灵敏度可以获得  $\sqrt{n}$  倍的改善。

由以上原理可以看出,如果不采用信号放大器,似乎仅依靠  $n$  次的算术平均,理论上也可以获得  $\sqrt{n}$  倍的

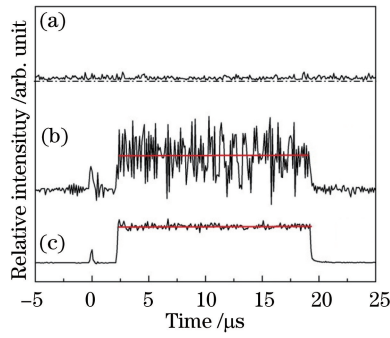


图 3 有和无信号放大器的条件下 DC 背景与噪声的对比图

Fig. 3 Comparison of the DC background and noise with and without signal amplifier

信背比的改善。但是实际应用中受测量时间的限制,信号的平均次数是有限的;此外信号处理仪器也具有一个最小检测电平(此处为数字存储示波器 A/D 转换的最小电压单位)。放大器的贡献就在于将信号电平的绝对值以及信号与背景电平之差的绝对值加以放大,使信号检测仪器在通过多次算术平均降噪后能够检测出原来淹没在背景中的微弱信号,从而实现了对微弱信号的高灵敏检测。

### 3.2 在 ODPLA-LIBS 中的应用

实验以一种铝合金标样为样品,以 ODPLA-LIBS 为实验手段,将该放大器应用于信号检测,对其主量的铝元素( $c > 99\%$ )和微量的铜元素( $c = 0.19\%$ )进行了光谱分析,并对其可以达到的空间分辨率进行了评估。

图 4 为采用该放大器前后等离子体辐射发射信号分别在 394.4 nm 和 393.0 nm 处的时域图。对应的 532 nm 激光脉冲的能量为 30  $\mu\text{J}$ , 1064 nm 激光脉冲能量为 12 mJ。图 4(a)为没有采用信号放大器的结果,在 394.4 nm 处同时存在电子韧致辐射和铝原子辐射;而在 393.0 nm 处则只有电子韧致辐射的信号。所以对于铝元素分析,如果选取波长为 394.4 nm 的分析线,则可以把 393.0 nm 处的等离子体辐射信号作为背景。图 4(b)是加入了放大器后的结果,经 300 次的算术平均后的等离子体辐射信号在 394.4 nm 和 393.0 nm 处的时域图。图中已扣除了在阻挡光谱仪入射光的前提下记录到的系统背景,所以图 3 中  $t = 0$  处的尖峰脉冲没有显示。图 4(c)为触发脉冲波形图。由图 4(b)可知,信号经过放大器后,成功地屏蔽了等离子体中电子韧致辐射的干扰,并将铝原子辐射信号放大了 20 倍,获得了较为满意的门控放大效果。

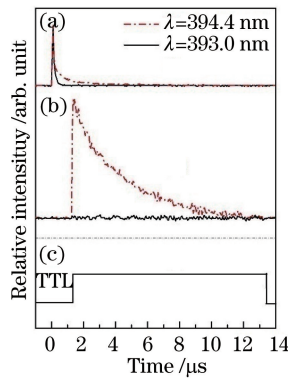


图 4 ODPLA-LIBS 技术中等离子辐射在 394.4 和 393.0nm 处时域图

Fig. 4 Temporal profiles of plasma emission recorded at 394.4 and 393.0 nm in ODPLA-LIBS

### 3.3 主量铝元素分析

为了评估当前实验条件下 ODPLA-LIBS 技术在元素显微分析中所能够达到的空间分辨率,实验中逐步降低 532 nm 激光的脉冲能量观测了铝原子在 394.4 nm 处的辐射信号强度。

图 5(a)是 394.4 nm 波长处的铝原子辐射信号强度与剥离激光能量的关系图,其中铝原子的信号强度是在 2.5~20  $\mu\text{s}$  内的时间积分信号强度,图 5(a)中插图为在 393.0 nm 重复 10 次测量得到背景强度及其标准偏差。实验中,1064 nm 激光脉冲的能量固定在 12 mJ。当剥离激光脉冲能量为 2.6  $\mu\text{J}$  时,对应的净信号强度为 1450。插图显示了 393.0 nm 处重复 10 次测量到背景信号,其标准偏差约为 54,净信号是背景标准



偏差的 27 倍,由  $3\sigma$  规则可知,此时激光等离子体中的铝原子完全可以被探测到。实验中采用低于  $2.6 \mu\text{J}$  的剥离激光能量时,虽然还能看到微弱的铝原子辐射信号,但是由于在后续的坑洞测量实验中无法准确测量其坑洞直径,所以没有给出更低能量点的数据。

由 3.1 节的分析可知,要对比采用和不采用放大器对提高信号检测灵敏度的改善效果,不能直接比较两种情况下信号强度与背景标准偏差  $\sigma$  的比值,因为如果二者采用相同次数的算术平均的话,该比值是一致的,因此应该比较在采用和不采用放大器的条件下,信号检测仪器(此处为数字存储示波器)所能够检测到的最小信号。图 5(b)为不采用信号放大器、其他实验条件完全一致的前提下所测得的铝原子辐射积分信号强度与  $532 \text{ nm}$  激光能量的关系图,当激光能量低于  $6 \mu\text{J}$  时,已无法检测出铝原子的辐射信号。

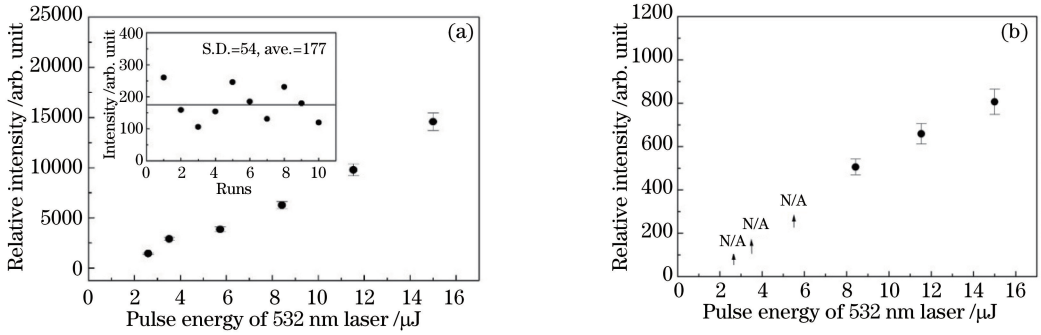


图 5 (a)有和(b)无信号放大器时,394.4 nm 处铝原子辐射信号强度与剥离激光脉冲能量的关系图

Fig. 5 Plot of aluminum atomic emission intensity at 394.4 nm recorded (a) with and (b) without amplifier versus pulse energy of ablation laser

### 3.4 微量铜元素分析

在高空间分辨的前提下,ODPLA-LIBS 技术不仅能够对样品中的主量元素进行分析,还可以对样品中的微量元素进行分析。图 6(a)是采用了信号放大器之后在实验中观测到的铝合金标样中微量铜元素( $c = 0.19\%$ )在  $324.75 \text{ nm}$  波长处的原子发射光信号在  $2.5 \sim 20 \mu\text{s}$  内的积分强度与  $532 \text{ nm}$  激光脉冲能量的关系图。同样为了降低噪声,对信号进行 300 次算术平均。实验中,1064 nm 激光的能量仍为  $12 \text{ mJ}$ 。由于铜元素的浓度较低,因此  $532 \text{ nm}$  激光的能量需要适当提高,以增加总的样品剥离质量。图 6(a)中的插图是在波长为  $323.0 \text{ nm}$  的背景波长处重复记录到的背景信号强度,其标准偏差约为 58.7。从中可注意到,背景的平均强度的确是被放大了,但这一直流背景是可以直接扣除的,对信背比不会产生影响。当  $E_{532 \text{ nm}} = 4.5 \mu\text{J}$  时,净信号强度为 575,是背景的标准偏差  $\sigma$  的 9.8 倍,因此可以认为在此条件下,铜原子辐射信号也是可以观测到的。

图 6(b)是在不加放大器的情况下,在不同剥离激光能量时观测到的铜原子辐射的时间积分信号强度,在  $532 \text{ nm}$  激光能量为  $4.5 \mu\text{J}$  时,无法从背景中鉴别出有效的信号。

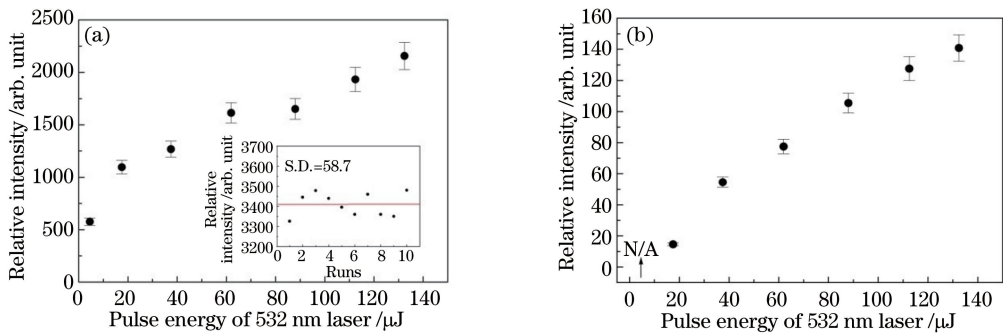


图 6 (a)有和(b)无信号放大器时,324.75 nm 处铜原子辐射信号强度与剥离激光脉冲能量的关系图

Fig. 6 Plot of copper atomic emission intensity at 324.75 nm recorded (a) with and (b) without amplifier versus pulse energy of ablation laser

### 3.5 烧蚀坑洞直径与空间分辨率

为了评估 ODPLA-LIBS 技术在分析铝合金标样中主量铝元素和微量铜元素时所达到的横向空间分辨率,需要测量不同的烧蚀激光脉冲能量在样品表面烧蚀坑洞的直径。为此采用 5000 目的精细砂纸仔细打磨样品表面以保证足够的粗糙度,实验中样品不停地移动以保证样品上每个坑洞是由单个激光脉冲烧蚀而成。然后通过扫描电子显微镜 (SEM)或光学显微镜对样品表面进行观察和拍照。图 7(a)和(b)显示了不同激光能量的条件下在样品表面形成的烧蚀坑洞的图像,一系列坑洞对应一个脉冲能量值。其中第一组是用 SEM 拍摄的,第二组因激光能量较高,烧蚀坑洞较大,直接用光学显微镜拍摄。通过 SEM 和光学显微镜摄影软件中的标尺,在 Photoshop 软件中对每一列烧蚀坑洞的直径进行测量并取平均,所得结果列在表 1 中。其中第一组的测量误差约为 10%,第二组的测量误差较大,约为 20%。

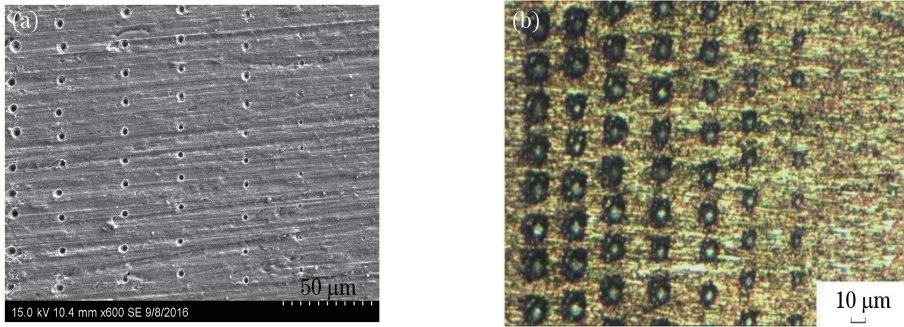


图 7 不同能量的激光脉冲分别在铝合金样品上烧蚀形成坑洞。(a)SEM 照片;(b)光学显微照片

Fig. 7 Craters formed on aluminum alloy by ablation laser pulse with different pulse energies. (a) SEM photos; (b) optical microscopic photos

表 1 不同能量的剥离激光脉冲在铝合金样品上烧蚀的坑洞的直径

Table 1 Diameters of craters formed on aluminum alloy by ablation laser with different pulse energies

First set		Second set	
Pulse energy / $\mu\text{J}$	Diameter of crater / $\mu\text{m}$	Pulse energy / $\mu\text{J}$	Diameter of crater / $\mu\text{m}$
15.0	3.5	132.5	16.0
11.5	3.0	112.5	14.6
8.4	2.9	88.0	12.8
5.7	2.5	62.0	11.3
3.5	2.1	37.5	8.6
2.6	1.8	17.5	6.2
		4.5	2.3

通常情况下,定义坑洞的半峰全宽为 LIBS 的横向空间分辨率<sup>[7]</sup>。假设坑洞的立体剖面图近似为“V”形,则其横向空间分辨率可视为坑洞外直径的一半。所以本文中采用了信号放大器之后,应用 ODPLA-LIBS 检测得到的铝合金标样中的主量铝元素和微量铜元素时可以达到的空间分辨率分别为 0.9 和 1.2  $\mu\text{m}$ ; 而不采用信号放大器时,对应的空间分辨率则只有 2.9  $\mu\text{m}$  和 6.2  $\mu\text{m}$ 。可见由于采用了信号放大器,使得 ODPLA-LIBS 技术的横向空间分辨率得到了改善。值得说明的是,实验过程中采用偏振元件来调节激光能量时是分步调节的,没有反过来严格地设定对应于  $3\sigma$  规则所需要的剥离激光能量以及测定相应的坑洞直径。因此上述的空间分辨率不是对应于  $3\sigma$  规则的系统所能够获得的最佳空间分辨率,最佳横向空间分辨率应稍优于以上结果。

采用纳秒脉冲激光所开展的 LIBS 元素分析,已有文献报道的横向空间分辨率一般在几至几十微米的水平,没有进入亚微米的量级<sup>[3,6,18]</sup>。Russo 的研究小组采用飞秒 LIBS 分析云母和铬金属膜,在烧蚀坑洞直径为几百纳米时,能够观测到有效的钠原子和铬原子的信号<sup>[11-12]</sup>。本文报道的信号放大器,对于提高 LIBS 在元素显微分析中的横向空间分辨率,使其进入亚微米甚至纳米量级具有一定的意义。

## 4 结 论

基于 OPA695 运算放大器制作了一种门控信号放大器,并与 SR445A 商用信号放大器配合,将其应用于 ODPLA-LIBS 技术中的微弱原子辐射信号检测,成功地消除了强的电子韧致辐射信号对 SR445A 放大器的饱和效应,并有选择地对激光等离子体中的微弱原子辐射信号进行放大,提高了信号处理仪器对微弱原子辐射信号的检测能力。通过信号的多次平均可以改善其信背比,提高光谱检测的灵敏度。实验采用 ODPLA-LIBS 技术分析铝合金标样中的主量铝元素和微量铜元素,在采用了放大器的条件下,其空间分辨率分别可以达到 0.9 和 1.2  $\mu\text{m}$ ;而在不采用放大器时,对应的空间分辨率则仅达到 2.9 和 6.2  $\mu\text{m}$ 。由于采用了该门控信号放大技术,使得基于 ODPAL-LIBS 技术来实现具有亚微米量级的空间分辨率的元素显微分析成为可能。进一步提高系统的光谱分析灵敏度,也能够实现具有亚微米量级空间分辨率的微量元素的显微分析。

## 参 考 文 献

- [1] Tognoni E, Palleschi V, Corsi M, *et al.* Quantitative micro-analysis by laser-induced breakdown spectroscopy: a review of the experimental approaches[J]. Spectrochim Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2002, 57(7): 1115-1130.
- [2] Rieger G W, Taschuk M, Tsui Y Y, *et al.* Laser-induced breakdown spectroscopy for microanalysis using submillijoule UV laser pulses[J]. Appl Spectrosc, 2002, 56(6): 689-698.
- [3] Cravetchi I V, Taschuk M, Tsui Y Y, *et al.* Scanning microanalysis of Al alloys by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Spectrochim Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2002, 59(9): 1439-1450.
- [4] Hoehse M, Mory D, Florek S, *et al.* A combined laser-induced breakdown and Raman spectroscopy Echelle system for elemental and molecular microanalysis[J]. Spectrochim Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2009, 64(11-12): 1219-1227.
- [5] Alvira F C, Rozzi F R, Bilmes G M. Laser-induced breakdown spectroscopy microanalysis of trace elements in homo sapiens teeth[J]. Appl Spectrosc. 2010, 64(3): 313-319.
- [6] Pinta M, Calderón X, Ospina E M, *et al.* Surface characterization of stainless HP-40 steel using laser induced  $\mu$ -breakdown spectroscopy ( $\mu$ -LIBS)[J]. J Phys Conf Ser, 2016, 687(1): 012111.
- [7] Banerjee S P, Chen Z, Fedosejevs R. High resolution scanning microanalysis on material surfaces using UV femtosecond laser induced breakdown spectroscopy[J]. Opt Lasers Eng, 2015, 68: 1-6.
- [8] Assion A, Wollenhaupt M, Haag L, *et al.* Femtosecond laser-induced-breakdown spectrometry for  $\text{Ca}^{2+}$  analysis of biological samples with high spatial resolution[J]. Appl Phys B, 2003, 77(4): 391-397.
- [9] Cravetchi I V, Taschuk M T, Tsui Y Y, *et al.* Evaluation of femtosecond LIBS for spectrochemical microanalysis of aluminum alloys[J]. Anal Bioanal Chem, 2006, 385(2): 287-294.
- [10] Kaiser J, Samek O, Reale L, *et al.* Monitoring of the heavy-metal hyperaccumulation in vegetal tissues by X-ray radiography and by femto-second laser induced breakdown spectroscopy[J]. Microsc Res Tech, 2007, 70(2): 147-153.
- [11] Zorba V, Mao X, Russo R E. Ultrafast laser induced breakdown spectroscopy for high spatial resolution chemical analysis[J]. Spectrochim Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2011, 66(2): 189-192.
- [12] Hwang D J, Jeon H, Grigoropoulos C P. Femtosecond laser ablation induced plasma characteristics from submicron craters in thin metal film[J]. Appl Phys Lett, 2007, 91(25): 251118.
- [13] Zorba V, Mao X, Russo R E. Optical far- and near-field femtosecond laser ablation of Si for nanoscale chemical analysis [J]. Anal Bioanal Chem, 2010, 396(1): 173-180.
- [14] Mo J, Chen Y, Li R, *et al.* Microanalysis of silver jewellery by laser-ablation laser-induced breakdown spectroscopy with enhanced sensitivity and minimal sample ablation[J]. Chin Opt Lett, 2014, 12(8): 083001.
- [15] Xu Qinying, Zhang Yongbin, Wang Huaisheng, *et al.* Detection of trace impurities in uranium using laser induced breakdown spectroscopy[J]. Chinese J Lasers, 2015, 42(3): 0315002.  
徐钦英, 张永彬, 王怀胜, 等. 激光诱导击穿光谱技术检测铀材料中微量杂质元素[J]. 中国激光, 2015, 42(3): 0315002.
- [16] Wu Yiqing, Sun Tong, Liu Xiuhong, *et al.* Detection of chromium content in soybean oil by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2016, 53(4): 043001.  
吴宜青, 孙 通, 刘秀红, 等. 大豆油中铬元素含量的激光诱导击穿光谱检测[J]. 激光与光电子学进展, 2016, 53(4): 043001.

- [17] Tang Kunpeng, Li Runhua, Chen Yuqi. Application of gated photomultiplier tube in signal detection of LIBS [J]. Chinese J Lasers, 2015, 42(11): 1115004.  
唐坤鹏, 李润华, 陈钰琦. 门控光电倍增管在激光诱导击穿光谱信号检测中的应用 [J]. 中国激光, 2015, 42(11): 1115004.
- [18] Mo J, Chen Y, Li R. Silver jewellery microanalysis with laser-ablation laser-induced breakdown spectroscopy: 266 + 1064 nm wavelength combination [J]. Appl Opt, 2014, 53(31): 7516-7522.
- [19] Sun Shiping. Weak signal detection and applications [M]. Beijing: Publishing House of Electronics Industry, 2013: 131-133.  
孙世平. 微弱信号检测与应用 [M]. 北京: 电子工业出版社, 2013: 131-133.